(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월14일
(11) 등록번호 10-2753093
(24) 등록일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/153 (2006.01) *H01F 1/00* (2025.01)
H01F 41/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/153 (2013.01)
H01F 1/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0195585
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 2023년12월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR102613785 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
정재원
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79
권영태
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9(가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

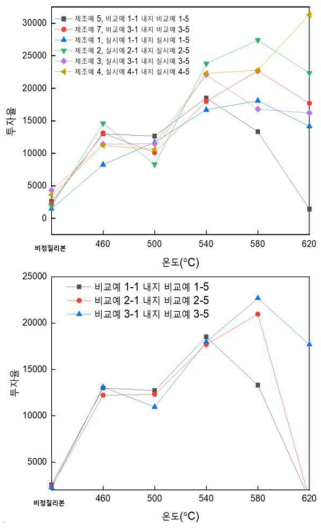
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 장영주

(54) 발명의 명칭 **이종 전이금속을 포함하는 나노결정 연자성 리본 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이종 전이금속을 포함하는 나노결정 연자성 리본 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 나노결정 연자성 리본은 이종 전이금속을 포함하여 보자력이 낮고, 투자율이 높을 수 있다. 또한, 상기 나노결정 연자성 리본의 제조방법은 특정 온도에서 열처리를 수행하여 저보자력 및 고투자율의 우수한 자기적 특성을 가지는 나노결정 연자성 리본을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
H01F 41/0226 (2013.01)
(72) 발명자
안수봉
경상남도 김해시 분성로475번길 6, 101호(삼정동, 거창빌라)
양상선
경상남도 창원시 성산구 대암로 253(성주동, 프리빌리지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711196866
과제번호 PNK8980
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국재료연구원
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 (자성소재) 자기민감반응형 형상제어 자성소재 기술 개발(3/5)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711200105
과제번호 00282305
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 고포화자화 블록 분말 기반 계면 제어 자성 소재 및착용형 로봇용 QDD 모터 모듈 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.08.01 ~ 2024.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$의 조성을 가지고, 상기 M은 Mo 또는 W이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x 및 y는 각각 독립적으로 0 초과 5 미만, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 나노결정 연자성 리본.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노결정 연자성 리본은 평균 입자 크기가 5 nm 이상 30 nm 이하인 나노결정을 포함하는 것인, 나노결정 연자성 리본.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노결정 연자성 리본의 두께는 10 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하인 것인, 나노결정 연자성 리본.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노결정 연자성 리본은 총 부피에 대하여, 나노결정을 40 부피% 이상 95 부피% 이하로 포함하는 것인, 나노결정 연자성 리본.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노결정 연자성 리본의 보자력은 5 A/m 이하인 것인, 나노결정 연자성 리본.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노결정 연자성 리본의 투자율은 20000 이상인 것인, 나노결정 연자성 리본.

청구항 7

화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$의 조성을 가지는 잉곳을 준비하는 단계;

상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계; 및

상기 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 리본을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 M은 Mo 또는 W이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d

는 0.5 이상 1.5이하, x 및 y는 각각 독립적으로 0 초과 5 미만, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 제1항의 나노결정 연자성 리본의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 멜트스피닝은 20 m/s 이상 50 m/s 이하의 회전속도로 수행되는 것인, 나노결정 연자성 리본의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 열처리는 400 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인, 나노결정 연자성 리본의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 열처리는 1 분 이상 120 분 이하의 시간동안 수행되는 것인, 나노결정 연자성 리본의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이종 전이금속을 포함하는 나노결정 연자성 리본 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 전기차 시장이 폭발적으로 성장하면서, 배터리의 전기 에너지를 동력 에너지로 변환하기 위한 전력 변환 장치의 핵심 부품인 인덕터의 효율 증강을 위해 고주파 및 대전류화가 요구되고 있으며, 소형화 및 경량화 역시 함께 만족되어야 할 특성으로 요구된다.

[0004] 널리 사용되고 있는 전기 강판의 적층 코어는 20 kHz 미만의 주파수에서 구동되나, 이러한 구동 주파수 범위를 증가시키고, 보다 높은 전류를 생산할 수 있도록 권취형 코어, 분말 코어, 페라이트 소결 코어 등이 등장하였다. 다만, 이러한 고주파 및 대전류화의 요구를 만족시키는 경우에도 코어 손실(철손)은 적고, 포화 자화도는 높아야 하기에 이러한 방향으로의 소재 연구가 진행되고 있다.

[0005] 이러한 소재에 있어 고투자율 및 고포화자화도를 달성하기 위해 철의 함량이 높아야 하며, 높은 저항 및 낮은 보자력을 통해 낮은 코어 손실을 달성 할 수 있고, 고주파수 및 고효율 응용이 가능한 나노결정의 연자성 소재가 특히 주목받고 있다.

[0006] 현재 상용 소재의 경우, 포화자화도가 충분치 않아 대전류화가 다소 부족하며, 코어의 소형화 및 고효율화에 한계가 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 연자성 소재의 조성에 초점을 맞추어 보면, 철의 함량이 증가하는 경우 실리콘, 니오븀 등의 메탈로이드 원소의 함량이 감소하고, 결과적으로 비정질 형성능(Glass Forming Ability; GFA)이 저하되어 결정립의 미세화가 어렵고, 투자율이 감소하는 문제가 발생한다.

[0007] 이에, 결정립을 미세화하며, 저보자력 및 고투자율의 자기적 특성이 우수하면서도 코어의 고효율화가 가능한 연자성 소재에 대한 연구 및 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이종 전이금속을 포함하여 자기적 특성이 우수한 나노결정 연자성 리본 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dM^1_e$의 조성을 가지고, 상기 M^1은 Nb, Zr, Ta, Hf, Ti, V, Cr, Mn, Mo 및 W으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, e는 0 초과 10 미만, a + b + c + d + e는 100인 것인, 나노결정 연자성 리본을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dM^1_e$의 조성을 가지는 잉곳을 준비하는 단계; 상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계; 및 상기 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 리본을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 M^1은 Nb, Zr, Ta, Hf, Ti, V, Cr, Mn, Mo 및 W으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, e는 0 초과 10 미만, a + b + c + d + e는 100인 것인, 상기 나노결정 연자성 리본의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 실시상태에 따른 연자성 리본은 보자력이 낮고, 투자율이 높을 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시상태에 따른 연자성 리본의 제조방법은 저보자력 및 고투자율의 우수한 자기적 특성을 가지는 나노결정 연자성 리본을 제조할 수 있다.

[0017] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 제조예 1 내지 제조예 7에서 제조된 비정질 리본의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예에서 제조된 나노결정 연자성 리본의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 제조예에서 제조된 비정질 리본, 실시예 및 비교예에서 제조된 나노결정 연자성 리본의 보자력을 나타낸 것이다.

도 4는 제조예에서 제조된 비정질 리본, 실시예 및 비교예에서 제조된 나노결정 연자성 리본의 투자율을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 2-4, 실시예 4-4, 비교예 1-4 및 비교예 3-4에서 제조된 나노결정 연자성 리본의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 2-4, 실시예 4-4, 비교예 1-4 및 비교예 3-4에서 제조된 나노결정 연자성 리본의 TEM 이미지로부터 도출한 나노결정 크기 분포도이다.

도 7은 제조예 2 및 제조예 4의 비정질 리본을 시차 주사 열량측정법 결과로부터 나노결정의 부피 분율을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0022] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dM^1_e$의 조성을 가지고, 상기 M^1은 Nb, Zr, Ta, Hf, Ti, V, Cr, Mn, Mo 및 W으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이

상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, e는 0 초과 10 미만, a + b + c + d + e는 100인 것인, 나노결정 연자성 리본을 제공한다. 구체적으로, 상기 M^1은 Nb, Mo 및 W으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0025] 따라서, 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$의 조성을 가지고, 상기 M은 Mo 또는 W이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x 및 y는 각각 독립적으로 0 초과 5 미만, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 나노결정 연자성 리본을 제공한다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태에 따른 나노결정 연자성 리본은 Mo(몰리브덴) 또는 W(텅스텐)를 포함하여 나노결정 연자성 리본의 나노결정 평균 크기(입경)가 작을 수 있고, 나노결정의 부피 분율이 높을 수 있다. 또한, 상기 나노결정 연자성 리본은 보자력이 낮고, 투자율이 높을 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따른 나노결정 연자성 리본은 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$의 조성을 갖는다. 또한, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x 및 y는 각각 독립적으로 0 초과 5 미만, a + b + c + d + x + y는 100일 수 있고, 상기 수치는 원자%(at%)를 의미하는 것일 수 있다.

[0028] 구체적으로, 상기 a는 65 이상 80 이하, 65 이상 75 이하, 70 이상 80 이하 또는 70 이상 75 이하일 수 있고, 상기 b는 5 이상 15 이하, 5 이상 12.5 이하, 7.5 이상 15 이하 또는 7.5 이상 12.5 이하일 수 있고, 상기 c는 5 이상 20 이하, 5 이상 17.5 이하, 5 이상 15 이하, 7.5 이상 20 이하, 7.5 이상 17.5 이하, 7.5 이상 15 이하, 10 이상 20 이하, 10 이상 17.5 이하 또는 10 이상 15 이하일 수 있고, 상기 d는 0.5 이상 1.5이하, 0.5 이상 1.25이하, 0.75 이상 1.5이하 또는 0.75 이상 1.25이하일 수 있고, 상기 x는 0 초과 5 미만, 0.5 이상 4.5 이하, 0.5 이상 4 이하, 1 이상 4.5 이하 또는 1 이상 4 이하일 수 있고, 상기 y는 0 초과 5 미만, 0.5 이상 4.5 이하, 0.5 이상 4 이하, 1 이상 4.5 이하, 1 이상 4 이하, 1 이상 3.5 이하, 1 이상 3 이하, 1 이상 2 이하, 1.5 이상 3.5 이하, 1.5 이상 2.5 이하 또는 1.5 이상 2 이하일 수 있다. 상기 Fe(철), B(붕소), Si(규소), Cu(구리), Nb(니오븀) 및 M(Mo 또는 W)의 함량이 전술한 범위인 경우, 상기 나노결정 연자성 리본은 보자력이 낮고, 투자율이 높을 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정 연자성 리본은 평균 입자 크기가 5 nm 이상 30 nm 이하인 나노결정을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노결정의 평균 입자 크기는 5 nm 이상 30 nm 이하, 5 nm 이상 20 nm 이하, 5 nm 이상 15 nm 이하, 5 nm 이상 12 nm 이하, 8 nm 이상 30 nm 이하, 8 nm 이상 25 nm 이하, 8 nm 이상 15 nm 이하, 8 nm 이상 12 nm 이하 또는 9 nm 이상 11 nm 이하일 수 있다. 전술한 평균 입자 크기의 나노결정을 포함하는 경우, 상기 나노결정 연자성 리본은 보자력이 낮고, 투자율이 높을 수 있다. 전술한 평균 입자 크기보다 큰 나노결정을 포함하는 경우, 입자 크기의 6승에 반비례하는 보자력이 지나치게 높은 값을 가지게 되어 투자율이 감소하고 이력 손실 (히스테리시스 손실)이 크게 증가하는 문제점이 있고, 전술한 평균 입자 크기보다 작은 나노결정을 포함하는 경우, 입자간 간격이 교환 거리 (Exchange interaction length) 보다 넓어져 입자간 교환 작용에 의한 보자력 감소 및 투자율 감소 효과가 발생하지 않고 작은 입자가 오히려 도메인 이동 방해 지점 (pinning site)으로 작용하여 보자력이 높아지고 투자율은 낮아지는 등 자기적 특성이 낮아질 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정 연자성 리본의 두께는 10 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노결정 연자성 리본의 두께는 10 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하, 10 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하, 15 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하, 15 ㎛ 이상 30 ㎛ 이하, 15 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하, 20 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하, 20 ㎛ 이상 30 ㎛ 이하 또는 20 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하일 수 있다. 상기 나노결정 연자성 리본의 두께가 전술한 범위인 경우, 연자성 리본의 표면뿐만 아니라 내부까지 용이하게 냉각되어 작고 균일한 나노결정이 형성될 수 있고, 나노결정 연자성 리본의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정 연자성 리본은 총 부피에 대하여, 나노결정을 40 부피% 이상 95 부피% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노결정 연자성 리본은 나노결정 연자성 리본의 총 부피에 대하여, 나노결정을 40 부피% 이상 95 부피% 이하, 40 부피% 이상 90 부피% 이하, 50 부피% 이상 95 부피% 이하, 50 부피% 이상 90 부피% 이하, 60 부피% 이상 95 부피% 이하, 60 부피% 이상 90 부피% 이하, 70 부피% 이상 95 부피% 이하, 70 부피% 이상 90 부피% 이하, 80 부피% 이상 95 부피% 이하 또는 80 부피% 이상 90 부피% 이하일 수 있다. 전술한 부피%의 나노결정을 포함하는 경우, 상기 나노결정 연자성 리본은 보자력이 낮고, 투자율이 높을 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정 연자성 리본의 보자력은 5 A/m 이하인 것일 수 있다. 구체적으

로, 상기 나노결정 연자성 리본의 보자력은 5 A/m 이하, 0 A/m 초과 5 A/m 이하, 0.1 A/m 이상 5 A/m 이하, 3 A/m 이하, 0 A/m 초과 3 A/m 이하, 0.1 A/m 이상 3 A/m 이하, 2 A/m 이하, 0 A/m 초과 2 A/m 이하 또는 0.1 A/m 이상 2 A/m 이하일 수 있다. 본 발명의 나노결정 연자성 리본은 상기 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$ 조성을 가지고, 하기 언급하는 온도로 열처리됨으로써 전술한 범위의 낮은 보자력을 가질 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정 연자성 리본의 투자율은 20000 이상인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노결정 연자성 리본의 투자율은 20000 이상, 20000 이상 50000 이하, 20000 이상 40000 이하, 20000 이상 35000 이하, 22000 이상, 22000 이상 50000 이하, 22000 이상 35000 이하, 22500 이상, 22500 이상 50000 이하, 22500 이상 35000 이하, 22700 이상 또는 22700 이상 35000 이하 일 수 있다. 본 발명의 나노결정 연자성 리본은 상기 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$ 조성을 가지고, 하기 언급하는 온도로 열처리됨으로써 전술한 범위의 높은 투자율을 가질 수 있다. 상기 나노결정 연자성 리본의 보자율 및 투자율은 인가 자기장 ±800 A/m의 조건에서 측정된 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dM^1_e$의 조성을 가지는 잉곳을 준비하는 단계; 상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계; 및 상기 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 리본을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 M^1은 Nb, Zr, Ta, Hf, Ti, V, Cr, Mn, Mo 및 W으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, e는 0 초과 10 미만, a + b + c + d + e는 100인 것인, 상기 나노결정 연자성 리본의 제조 방법을 제공한다. 구체적으로, 상기 M^1은 Nb, Mo 및 W으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0035] 따라서, 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$의 조성을 가지는 잉곳을 준비하는 단계; 상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계; 및 상기 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 리본을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 M은 Mo 및 W으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 화학식에서, a는 65 이상 80 이하, b는 5 이상 15 이하, c는 5 이상 20 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x 및 y는 각각 독립적으로 0 초과 5 미만, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 상기 나노결정 연자성 리본의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따른 나노결정 연자성 리본의 제조 방법은 열처리 온도를 조절하여 자기적 특성이 우수한 나노결정 연자성 리본을 제조할 수 있다.

[0037] 이하, 상기 제조방법의 각 단계를 순서대로 자세히 설명한다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 우선 화학식 $Fe_aB_bSi_cCu_dNb_xM_y$의 조성을 가지는 잉곳을 준비한다. 잉곳을 준비하는 단계는 상기 조성에 해당하는 성분의 원료 물질을, 상기 조성에 대응하는 함량(원자%)으로 혼합하여 용융하고 잉곳을 제조하는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 다음으로 제조된 상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조한다. 멜트스피닝 과정에서, 잉곳은 용융되고 금속 휠, 일반적으로 구리 휠 상에서 냉각되어 리본 형상으로 제조될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 멜트스피닝은 20 m/s 이상 50 m/s 이하의 회전속도로 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 멜트스피닝은 20 m/s 이상 50 m/s 이하, 20 m/s 이상 40 m/s 이하 또는 20 m/s 이상 30 m/s 이하의 회전속도로 수행될 수 있다. 전술한 회전속도로 멜트스피닝이 수행되는 경우, 용융된 잉곳이 급냉되어 비정질의 리본이 제조될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 비정질리본을 열처리하여 나노결정 연자성 리본을 제조한다. 열처리 과정을 통해 리본의 보자력이 낮고, 투자율이 높아져 자기적 특성이 향상될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리는 400 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리는 400 ℃ 이상 700 ℃ 이하, 400 ℃ 이상 650 ℃ 이하, 400 ℃ 이상 620 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 700 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 650 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 620 ℃ 이하, 540 ℃ 이상 700 ℃ 이하, 540 ℃ 이상 620 ℃ 이하, 540 ℃ 이상 580 ℃ 이하, 580 ℃ 이상 700 ℃ 이하, 580 ℃ 이상 650 ℃ 이하 또는 580 ℃ 이상 620 ℃ 이하일 수 있다. 전술한 범위로 열처리를 수행하는 경우, 나노결정이 충분히 형성될 수 있고, 메탈로이드 화합물의 형성을 방지하여 보자력이 낮고, 투자율이 높은 자기적 특성이 우수한 나노결정 연자성 리본을 제조할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리는 1 분 이상 120 분 이하, 1 분 이상 90 분 이하, 1 분 이상 60 분 이하, 5 분 이상 120 분 이하, 5분 이상 60 분 이하, 5분 이상 30 분 이하 또는 5분 이상 20 분 이하일 수 있다. 전술한 범위의 시간동안 열처리를 수행하는 경우, 나노결정이 충분히 형성될 수 있고, 메탈로이드 화합물의 형성을 방지하여 자기적 특성이 우수한 나노결정 연자성 리본을 제조할 수 있다.

[0044] 본 발명의 나노결정 연자성 리본 및 나노결정 연자성 리본의 제조방법에서 언급된 사항은 서로 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

[0045] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예, 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예, 실험예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예, 실험예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예, 실험예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0047] **제조예 1. 비정질 리본의 제조**

[0048] $Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_1$ 조성의 금속 원료를 아크 용융(melting)하여 잉곳을 제조하고, 제조한 잉곳을 30 m/s의 속도로 구리 휠 상에서 멜트스피닝하여 폭 5 mm, 두께 20 ㎛의 비정질 리본을 제조하였다.

[0050] **제조예 2 내지 제조예 5**

[0051] 하기 표 1과 같이 조성을 조절한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 비정질 리본을 제조하였다.

표 1

[0052]

비정질 리본	조성
제조예 1	$Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_1$
제조예 2	$Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_2$
제조예 3	$Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_1$
제조예 4	$Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_2$
제조예 5	$Fe_{73.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}$
제조예 6	$Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{3.5}$
제조예 7	$Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{4.5}$

[0054] **실험예 1. 비정질 리본의 XRD 측정**

[0055] 상기 제조예 1 내지 제조예 7의 비정질 리본을 XRD(X-ray Diffraction) 측정 기기(Rigaku D/Max-2500VL/PC)를 이용하여 2Θ는 30° 내지 90° 조건에서 XRD 패턴을 분석하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0056] 도 1을 보면, 상기 제조예 1 내지 제조예 7의 비정질 리본 모두 별도의 피크가 확인되지 않았고, 이로부터 비정질인 것을 알 수 있다.

[0058] **실험예 2. 보자력 측정**

[0059] 상기 제조예 1 내지 제조예 7의 비정질 리본을 직류 자기이력곡선 측정기(DC BH LOOP TRACER)를 이용하여, 인가 자기장 ±800 A/m의 조건에서 B-H 커브를 측정하였다. 상기 B-H 커브로부터 보자력(Coercivity)을 확인하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0060]

비정질 리본	보자력 (A/m)	비정질 리본	보자력 (A/m)
제조예 1	20	제조예 2	21.6
제조예 3	13.6	제조예 4	14.7
제조예 5	13.3	제조예 6	22.3
제조예 7	24.0		

[0061] 상기 표 2에서 제조예 1($Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_1$), 제조예 3($Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_1$) 및 제조예 6($Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{3.5}$)을 보면, W가 1 at% 포함된 제조예 3의 비정질 리본이 보자력이 가장 낮고, Mo가 1 at% 포함된 제조예 1의 비정질 리본, Nb가 1 at% 더 포함된 제조예 6의 비정질 리본 순으로 보자력이 증가하는 것을 알 수 있다.또한, 상기 표 2에서 제조예 2($Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_2$), 제조예 4($Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_2$) 및 제조예 7($Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{4.5}$)을 보면, W가 2 at% 포함된 제조예 4의 비정질 리본이 보자력이 가장 낮고, Mo가 2 at% 포함된 제조예 2의 비정질 리본, Nb가 2 at% 더 포함된 제조예 7의 비정질 리본 순으로 보자력이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0063] **실시예 1-1 내지 실시예 1-7. 나노결정 연자성 리본의 제조**

[0064] 상기 제조예 1에서 제조한 비정질 리본을 460 ℃(실시예 1-1), 500 ℃(실시예 1-2), 540 ℃(실시예 1-3), 580 ℃(실시예 1-4), 620 ℃(실시예 1-5), 640 ℃(실시예 1-6) 및 660 ℃(실시예 1-7)의 온도에서 10 분 동안 열처리(annealing)하여 나노결정 연자성 리본을 제조하였다.

[0066] **실시예 2-1 내지 실시예 2-7, 실시예 3-1 내지 실시예 3-7, 실시예 4-1 내지 실시예 4-7, 비교예 1-1 내지 비교예 1-6, 비교예 2-1 내지 비교예 2-5, 비교예 3-1 내지 비교예 3-5**

[0067] 하기 표 3과 같이 비정질 리본 및 열처리 온도를 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시예 2-1 내지 실시예 2-7, 실시예 3-1 내지 실시예 3-7, 실시예 4-1 내지 실시예 4-7, 비교예 1-1 내지 비교예 1-6, 비교예 2-1 내지 비교예 2-5, 비교예 3-1 내지 비교예 3-5의 나노결정 연자성 리본을 제조하였다.

표 3

[0068]

나노결정 연자성 리본	비정질 리본	열처리 온도 (℃)	나노결정 연자성 리본	비정질 리본	열처리 온도 (℃)
실시예 1-1	제조예 1	460	실시예 1-2	제조예 1	500
실시예 1-3	제조예 1	540	실시예 1-4	제조예 1	580
실시예 1-5	제조예 1	620	실시예 1-6	제조예 1	640
실시예 1-7	제조예 1	660	실시예 2-1	제조예 2	460
실시예 2-2	제조예 2	500	실시예 2-3	제조예 2	540
실시예 2-4	제조예 2	580	실시예 2-5	제조예 2	620
실시예 2-6	제조예 2	640	실시예 2-7	제조예 2	660
실시예 3-1	제조예 3	460	실시예 3-2	제조예 3	500
실시예 3-3	제조예 3	540	실시예 3-4	제조예 3	580
실시예 3-5	제조예 3	620	실시예 3-6	제조예 3	640
실시예 3-7	제조예 3	660	실시예 4-1	제조예 4	460
실시예 4-2	제조예 4	500	실시예 4-3	제조예 4	540
실시예 4-4	제조예 4	580	실시예 4-5	제조예 4	620
실시예 4-6	제조예 4	640	실시예 4-7	제조예 4	660
비교예 1-1	제조예 5	460	비교예 1-2	제조예 5	500
비교예 1-3	제조예 5	540	비교예 1-4	제조예 5	580
비교예 1-5	제조예 5	620	비교예 1-6	제조예 5	640
비교예 2-1	제조예 6	460	비교예 2-2	제조예 6	500
비교예 2-3	제조예 6	540	비교예 2-4	제조예 6	580
비교예 2-5	제조예 6	620	비교예 3-1	제조예 7	460
비교예 3-2	제조예 7	500	비교예 3-3	제조예 7	540
비교예 3-4	제조예 7	580	비교예 3-5	제조예 7	620

[0070] **실험예 4. 나노결정 연자성 리본의 XRD 측정**

[0071] 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 실시예 1-1 내지 실시예 1-7, 실시예 2-1 내지 실시예 2-7, 실시예 3-1 내지 실시예 3-7, 실시예 4-1 내지 실시예 4-7, 비교예 1-1 내지 비교예 1-6의 나노결정 연자성 리본의 XRD 패턴을 측정하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0072] 도 2를 보면, 비정질 리본의 열처리 온도에 따라 XRD 패턴의 차이가 나는 것을 확인하였다. 구체적으로, $Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_1$ 및 $Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_2$의 조성을 가지는 비정질 리본을 460 ℃(실시예 1-1 및 실시예 2-1) 및 500 ℃(실시예 1-2 및 실시예 2-2)에서 열처리 하였을 때는 별다른 피크가 관찰되지 않았지만, 540 ℃ 내지 640 ℃(실시예 1-3 내지 실시예 1-6, 2-3 내지 실시예 2-6)에서 열처리 하였을 때는 α-Fe 상의 피크가 관찰

되었으므로, α-Fe 결정화가 진행된 것을 알 수 있다. 660 ℃(실시예 1-7 및 실시예 2-7)로 열처리 하였을 때, Fe_3B 피크가 관찰되었으므로, 메탈로이드 화합물이 형성된 것을 알 수 있다.

[0073] $Fe_{72.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_1$ 및 $Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_2$의 조성을 가지는 비정질 리본을 460 ℃(실시예 3-1 및 실시예 4-1) 및 500 ℃(실시예 3-2 및 실시예 4-2)에서 열처리 하였을 때는 별다른 피크가 관찰되지 않았지만, 540 ℃ 내지 660 ℃(실시예 3-3 내지 실시예 3-7, 실시예 4-3 내지 실시예 4-7)에서 열처리 하였을 때는 α-Fe 상의 피크가 관찰되었으므로, α-Fe 결정화가 진행된 것을 알 수 있다. 또한, 660 ℃까지 열처리하여도 메탈로이드 화합물이 형성되지 않은 것을 알 수 있다.

[0074] $Fe_{73.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}$ 조성의 비정질 리본을 460 ℃(비교예 1-1) 및 500 ℃(비교예 1-2)에서 열처리 하였을 때는 별다른 피크가 관찰되지 않았지만, 540 ℃ 내지 620 ℃(비교예 1-3 내지 실시예 1-5)에서 열처리 하였을 때는 α-Fe 상의 피크가 관찰되었으므로, α-Fe 결정화가 진행된 것을 알 수 있다. 640 ℃(비교예 1-6)로 열처리 하였을 때, Fe_3B 피크가 관찰되었으므로, 메탈로이드 화합물이 형성된 것을 알 수 있다.

[0076] **실험예 5. 보자력 및 투자율 측정**

[0077] 상기 실험예 2와 동일한 방법으로 제조예에서 제조된 비정질 리본 및 실시예, 비교예에서 제조된 나노결정 연자성 리본을 직류 자기이력곡선 측정기(DC BH LOOP TRACER)를 이용하여, 인가 자기장 ±800 A/m의 조건에서 B-H 커브를 측정하였다. 상기 B-H 커브로부터 보자력(Coercivity) 및 투자율(permeability)를 확인하고, 그 결과를 도 3, 도 4에 나타내었다. 또한, 제조예 2, 제조예 4, 제조예 5 및 제조예 7의 비정질 리본을 580 ℃ 또는 620 ℃에서 열처리하여 제조된 나노결정 연자성 리본의 보자력 및 투자율을 표 4에 나타내었다.

표 4

[0078]

나노결정 연자성 리본 (580 ℃)	보자력 (A/m)	투자율	나노결정 연자성 리본 (620 ℃)	보자력 (A/m)	투자율
실시예 2-4	0.98	27400	실시예 2-5	1.6	22340
실시예 4-4	1.5	22770	실시예 4-5	0.57	31300
비교예 1-4	5.3	13320	비교예 1-5	311	1430
비교예 3-4	2.39	22690	비교예 3-5	3.58	18720

[0079] 도 3 및 도 4를 보면, $Fe_{73.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}$ 조성의 비정질 리본(제조예 5)을 열처리하여 제조된 나노결정 연자성 리본보다 Fe 대신 Mo 또는 W를 더 포함하는 조성의 비정질 리본(제조예 1 내지 제조예 4)을 열처리하여 제조된 나노결정 연자성 리본의 보자력이 낮고, 투자율이 높은 것을 확인하였다. 특히, 580 ℃ 내지 620 ℃에서 열처리한 경우, 보자력이 낮고, 투자율이 높은 우수한 자기적 특성이 나타나는 것을 확인하였다.

[0080] 또한, 제조예 5에서 Fe 대시 Nb를 2 at% 더 포함하는 $Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{4.5}$ 조성의 비정질 리본(제조예 7)을 열처리하여 제조된 나노결정 연자성 리본보다 Mo 또는 W를 2 at% 더 포함하는 비정질 리본(제조예 2 또는 제조예 4)을 열처리하여 제조된 나노결정 연자성 리본의 보자력이 낮고, 투자율이 높은 것을 확인 하였다. 특히, 540 ℃ 내지 620 ℃에서 열처리한 경우, 보자력이 낮고, 투자율이 높은 우수한 자기적 특성이 나타나는 것을 확인하였다.

[0081] 구체적으로, 표 5를 보면, 580 ℃ 또는 620 ℃ 열처리하여 제조된 $Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_2$ 및 $Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_2$ 조성의 나노결정 연자성 리본(실시예 2-4, 실시예 2-5, 실시예 4-4 및 실시예 4-5)이 580 ℃ 또는 620 ℃ 열처리하여 제조된 $Fe_{73.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}$ 및 $Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{4.5}$ 조성의 나노결정 연자성 리본(비교예 1-4, 비교예 1-5, 비교예 3-4 및 비교예 3-5)보다 보자력이 낮고, 투자율이 높은 우수한 자기적 특성이 나타나는 것을 확인하였다.

[0083] **실험예 6. TEM 이미지**

[0084] 실시예 2-4, 실시예 4-4, 비교예 1-4 및 비교예 3-4의 나노결정 연자성 리본에 대하여 FE-STEM (Field-emission Scanning Transmission Electron Microscope, Talos F200X, Thermo Fisher Scientific)를 사용하여 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 촬영하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 또한, 상기 TEM 이미지로부터 나노결정 크기 분포도를 도출하여 도 6에 나타내었다.

[0085] 도 5를 보면, 나노결정의 평균 크기는 실시예 4-4, 실시예 2-4, 비교예 3-4 순으로 커지는 것을 알 수 있고, 나노결정의 부피 분율(Volume fraction)은 비교예 3-4, 실시예 4-4, 실시예 2-4 순으로 커지는 것을 알 수 있다. 따라서, Mo 또는 W를 더 포함하는 조성의 나노결정 연자성 리본에서 나노결정의 성장이 억제되어 작은 크기의 나노결정이 더 많이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0086] 도 6을 보면, 실시예 2-4의 경우, 나노결정의 평균 입자 크기는 10.81 nm 이며, 표준편차는 2.237 nm이고, 실시예 4-4의 경우, 나노결정의 평균 입자 크기는 9.93 nm 이며, 표준편차는 2.092 nm인 것을 확인하였다. 반면, 비교예 1-4의 경우, 나노결정의 평균 입자 크기는 16.23 nm이며, 표준편차는 3.721 nm이고, 비교예 3-4의 경우, 나노결정의 평균 입자 크기는 12.86 nm이며, 표준편차는 2.586 nm인 것을 확인하였다.

[0088] **실험예 7. 나노결정의 부피 분율 분석**

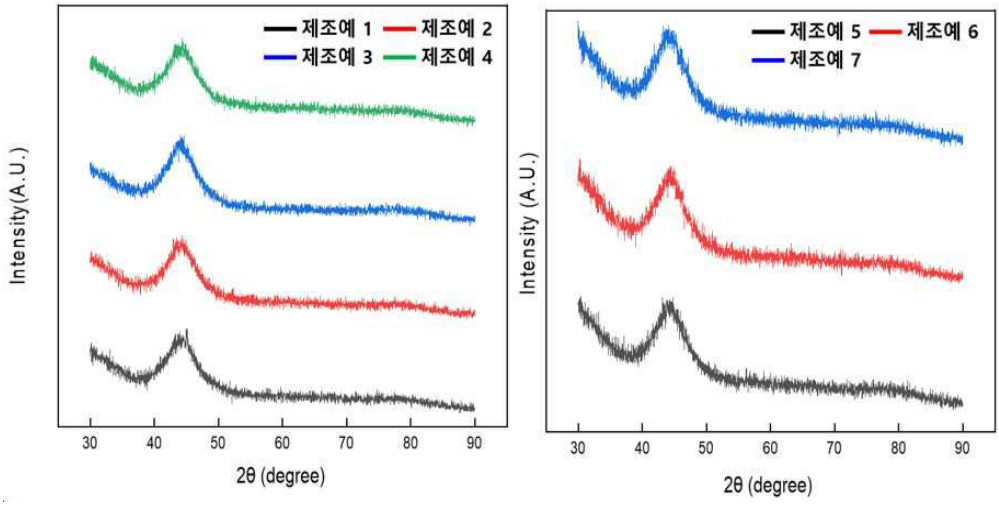
[0089] 상기 제조예 2 및 제조예 4의 비정질 리본의 시차 주사 열량측정법 결과로부터 나노결정의 부피 분율을 확인하였고, 이를 도 7에 나타내었다.

[0090] 도 7을 보면, Mo를 더 포함하는 제조예 2($Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}Mo_2$) 및 W를 더 포함하는 제조예 4($Fe_{71.5}B_9Si_{14}Cu_1Nb_{2.5}W_2$) 나노결정의 부피 분율은 540 ℃에서 증가하기 시작하여 580 ℃에서 70 부피 % 이상인 것을 확인하였다.

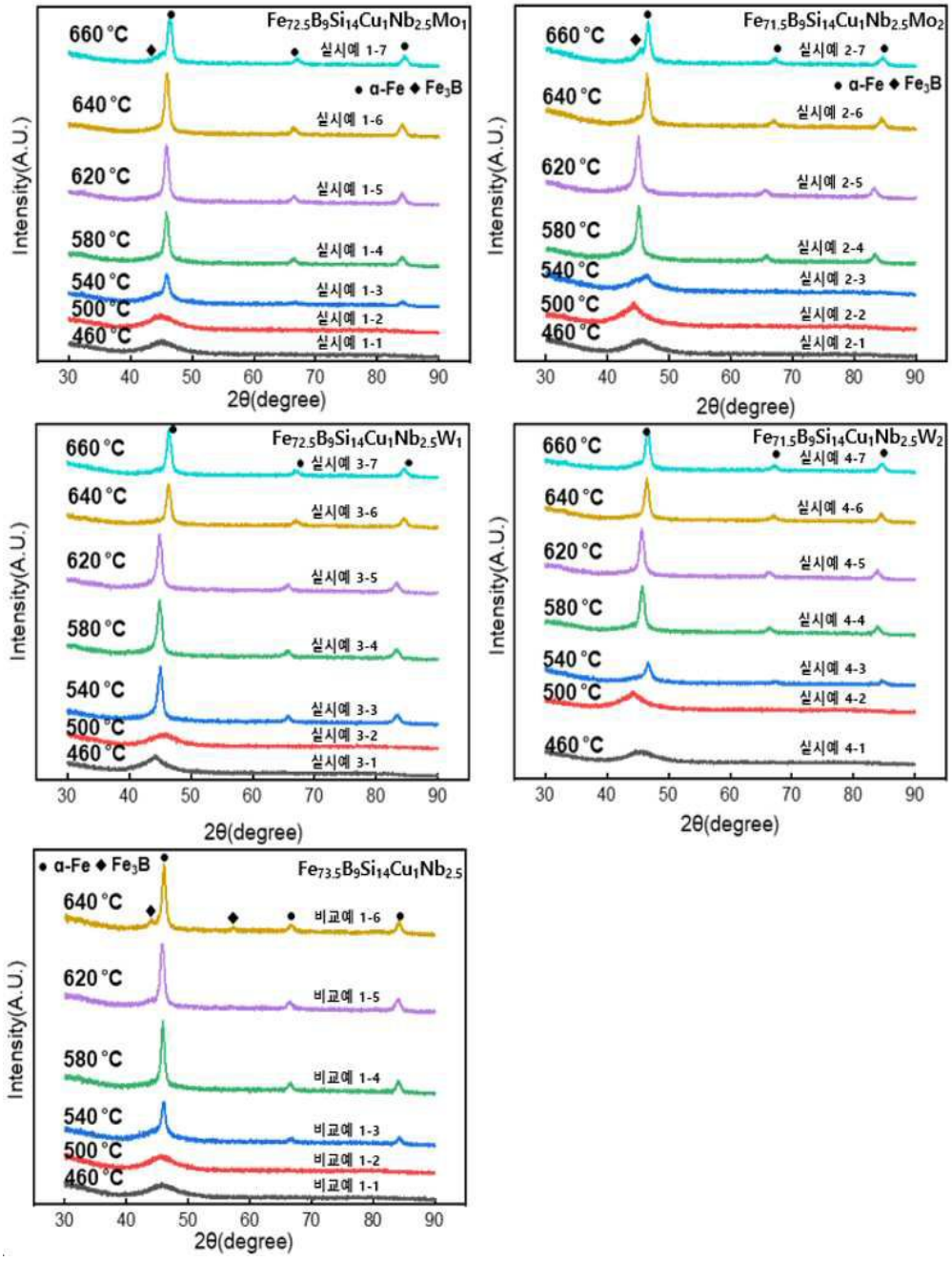
[0092] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

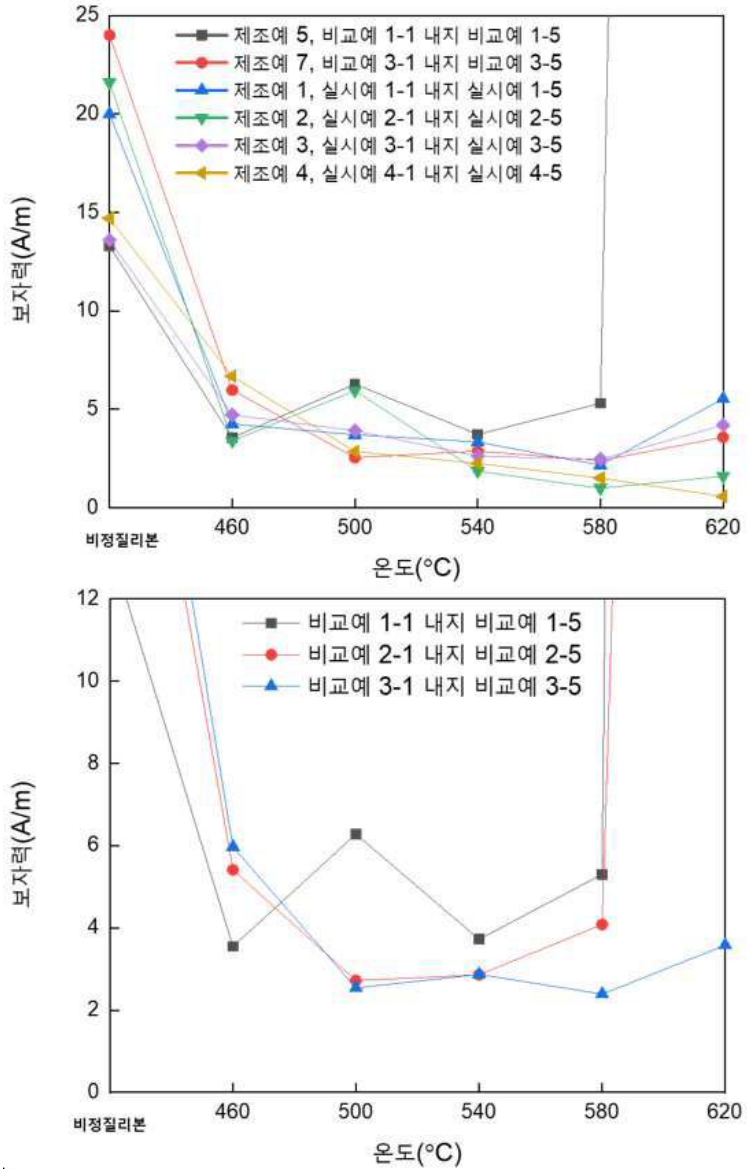
도면1



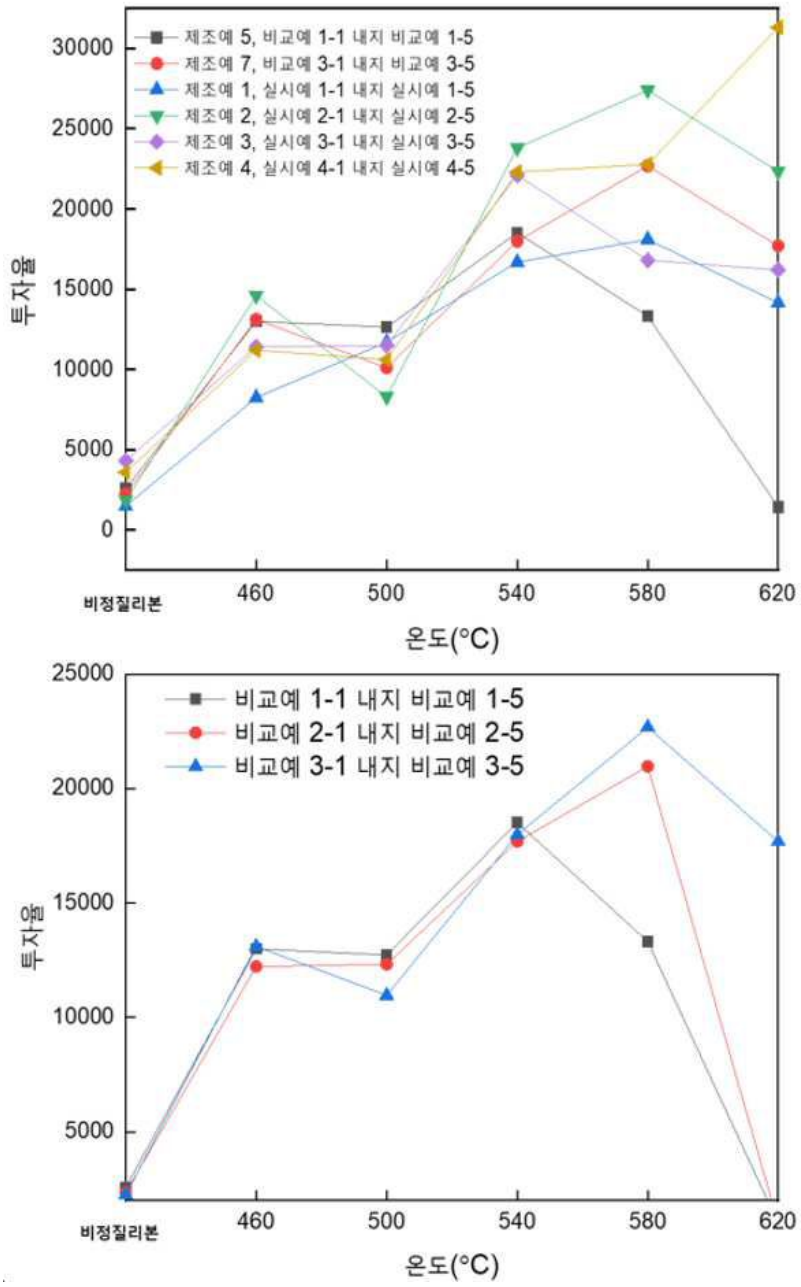
도면2


Fe72.5B9Si14Cu1Nb2.5Mo1
660 °C
640 °C
620 °C
580 °C
540 °C
500 °C
460 °C
실시예 1-7
실시예 1-6
실시예 1-5
실시예 1-4
실시예 1-3
실시예 1-2
실시예 1-1
● α-Fe ◆ Fe3B
Intensity(A.U.)
2θ(degree)
Fe71.5B9Si14Cu1Nb2.5Mo2
실시예 2-7
실시예 2-6
실시예 2-5
실시예 2-4
실시예 2-3
실시예 2-2
실시예 2-1
Fe72.5B9Si14Cu1Nb2.5W1
실시예 3-7
실시예 3-6
실시예 3-5
실시예 3-4
실시예 3-3
실시예 3-2
실시예 3-1
Fe71.5B9Si14Cu1Nb2.5W2
실시예 4-7
실시예 4-6
실시예 4-5
실시예 4-4
실시예 4-3
실시예 4-2
실시예 4-1
Fe73.5B9Si14Cu1Nb2.5
비교예 1-6
비교예 1-5
비교예 1-4
비교예 1-3
비교예 1-2
비교예 1-1

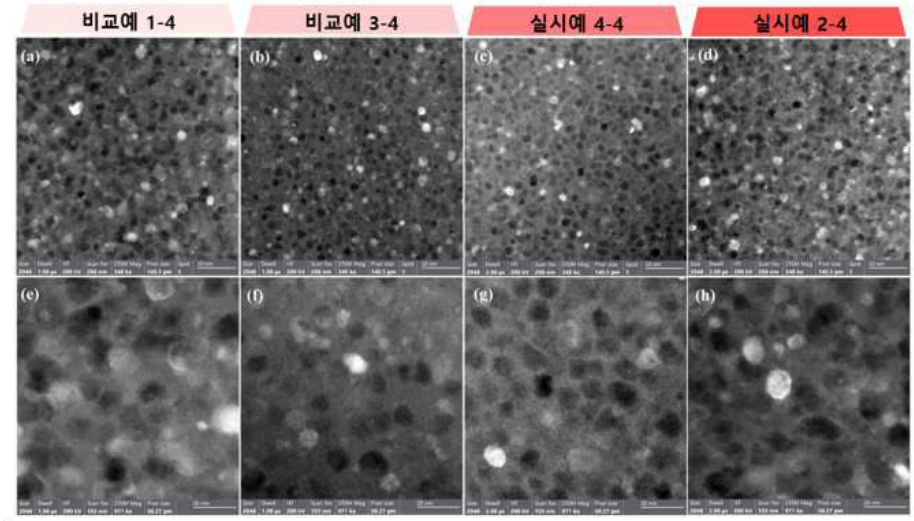
도면3


제조예 5, 비교예 1-1 내지 비교예 1-5
제조예 7, 비교예 3-1 내지 비교예 3-5
제조예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5
제조예 2, 실시예 2-1 내지 실시예 2-5
제조예 3, 실시예 3-1 내지 실시예 3-5
제조예 4, 실시예 4-1 내지 실시예 4-5
보자력(A/m)
온도(°C)
비정질리본
비교예 1-1 내지 비교예 1-5
비교예 2-1 내지 비교예 2-5
비교예 3-1 내지 비교예 3-5
보자력(A/m)
온도(°C)
비정질리본

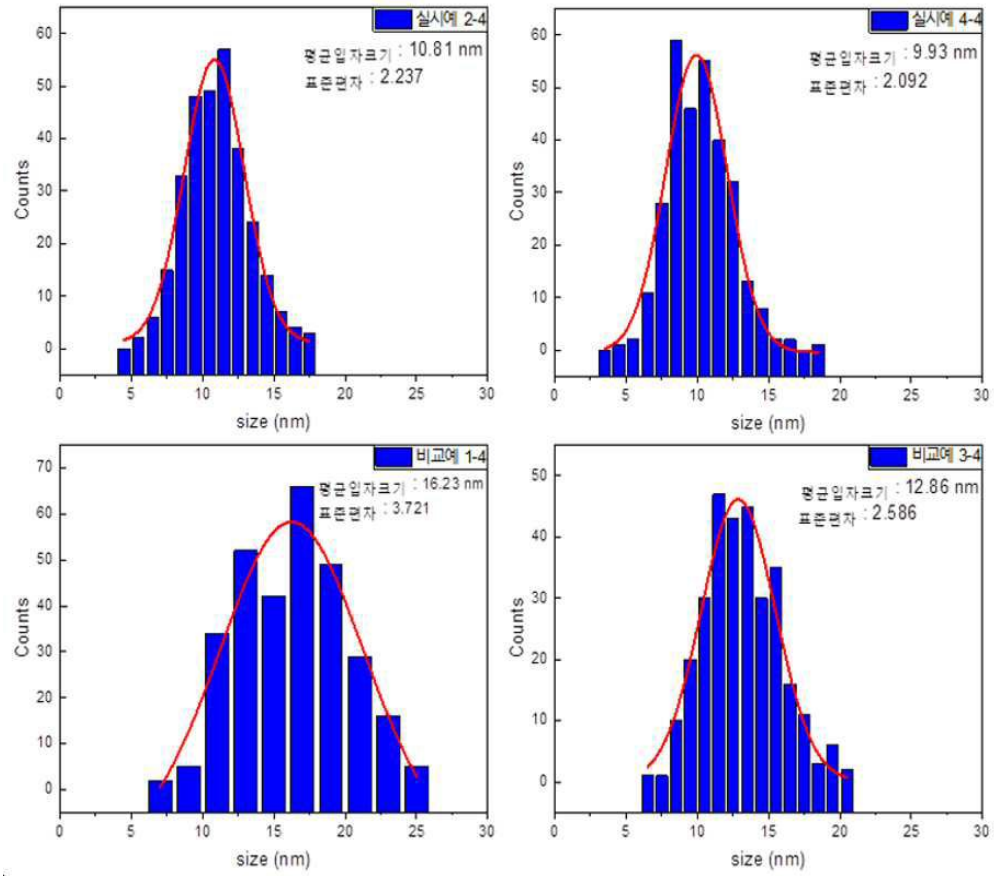
도면4


제조예 5, 비교예 1-1 내지 비교예 1-5
제조예 7, 비교예 3-1 내지 비교예 3-5
제조예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5
제조예 2, 실시예 2-1 내지 실시예 2-5
제조예 3, 실시예 3-1 내지 실시예 3-5
제조예 4, 실시예 4-1 내지 실시예 4-5
투자율
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
비정질리본
460
500
540
580
620
온도(°C)
비교예 1-1 내지 비교예 1-5
비교예 2-1 내지 비교예 2-5
비교예 3-1 내지 비교예 3-5
투자율
25000
20000
15000
10000
5000
비정질리본
460
500
540
580
620
온도(°C)

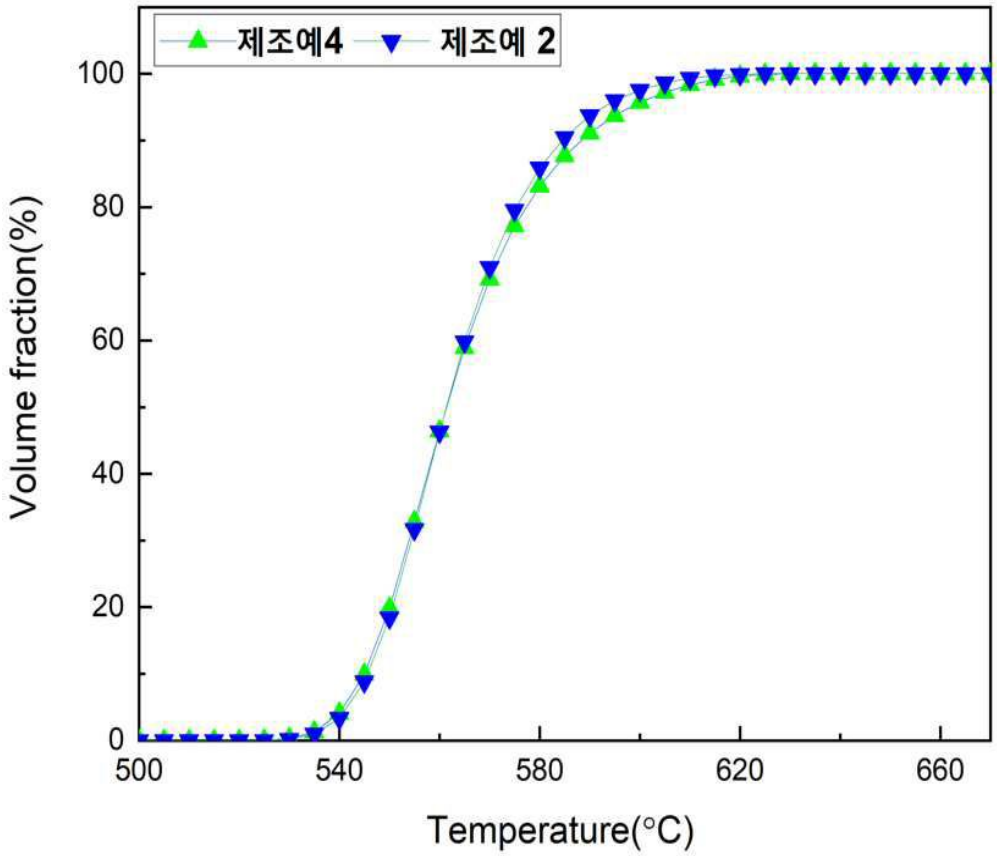
도면5


비교예 1-4
비교예 3-4
실시예 4-4
실시예 2-4
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)

도면6


실시예 2-4
평균입자크기 : 10.81 nm
표준편차 : 2.237
실시예 4-4
평균입자크기 : 9.93 nm
표준편차 : 2.092
비교예 1-4
평균입자크기 : 16.23 nm
표준편차 : 3.721
비교예 3-4
평균입자크기 : 12.86 nm
표준편차 : 2.586
Counts
size (nm)

도면7


제조예4
제조예 2
Volume fraction(%)
Temperature(°C)
0
20
40
60
80
100
500
540
580
620
660